

(19)日本国特許庁（JP）(12)公表特許公報（A）(11)特許出願公表番号  
特表2003－518543√  
（P2003－518543A）  
(43)公表日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	CFD	C 0 8 J 3/20	CFD Z 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001－548615(P2001－548615)	(71)出願人	バイエル アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (番地なし) D－51368 Leverkusen, Ge rmany
(86) (22)出願日	平成12年12月12日(2000.12.12)	(72)発明者	ホルガー・ヴァルト ドイツ連邦共和国デー－41539ドルマゲン、 ボンメルンアレー18番
(85)翻訳文提出日	平成14年6月24日(2002.6.24)	(72)発明者	アンドレアス・ザイデル ドイツ連邦共和国デー－41542ドルマゲン、 ビルネンヴェーク5番
(86)国際出願番号	PCT/EP 0 0 / 1 2 5 6 3	(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)
(87)国際公開番号	WO 0 1 / 0 4 8 0 8 7		
(87)国際公開日	平成13年7月5日(2001.7.5)		
(31)優先権主張番号	1 9 9 6 2 9 2 9 . 3		
(32)優先日	平成11年12月24日(1999.12.24)		
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 特定のタルクを含むポリカーボネート成形用組成物

(57)【要約】

本発明は、高強靱性、低温でのガラス転移および熱膨張係数が低く良好な加工性を特徴とする、特定のタルクを入れたポリカーボネート組成物に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート、少なくとも1種の衝撃変性剤、および高純度タルクを含有し、該タルクがタルクに対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量1重量%未満であることを特徴とする、組成物。

【請求項2】 少なくとも1種の芳香族ポリカーボネート40~98重量%、少なくとも1種のグラフトポリマー0.5~50重量%、およびタルク0.05~40重量%を含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 少なくとも1種の芳香族ポリカーボネート45~95重量%、少なくとも1種のグラフトポリマー1~35重量%、およびタルク0.5~30重量%を含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 タルクに対してそれぞれ $\text{MgO}$ 含有量30~33重量%、 $\text{SiO}_2$ 含有量58~64重量%および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量1.0重量%未満であることを特徴とするタルクを含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 タルクに対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量0.9重量%以下であることを特徴とするタルクを含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 タルクに対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量0.7重量%以下であることを特徴とするタルクを含有する、請求項5記載の組成物。

【請求項7】 衝撃変性剤として、少なくとも1種のビニルモノマー5~95重量%の、ガラス転移温度 $10^\circ\text{C}$ 未満の少なくとも1種のグラフトベース95~5重量%への、1種またはそれ以上のグラフトポリマーを含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 ジエン、EP(D)M、アクリレートまたはシリコンゴムベースのグラフトポリマーを含有する、請求項7記載の組成物。

【請求項9】 衝撃変性剤として、エマルジョンもしくは塊状ABSまたはそれらの混合物を含有する、請求項7記載の組成物。

【請求項10】 ビニル(コ)ポリマー、ポリアルキレンテレフタレートまたはそれらの混合物を含有する、請求項1いずれかに記載の組成物。

【請求項11】 組成物総量に対して30重量%までのビニルコポリマーを含有する、請求項1~10いずれかに記載の組成物。

【請求項12】 さらに添加剤を含有する、請求項1～11いずれかに記載の組成物。

【請求項13】 滑剤および離型剤、核生成剤、帯電防止剤、安定剤、着色剤および顔料、そして充填剤および補強剤(タルクを除く)からなる群の少なくとも1種から選択される添加剤を含有する、請求項1～12いずれかに記載の組成物。

【請求項14】 少なくとも1種の芳香族ポリカーボネート50～90重量%、少なくとも1種の請求項9記載のグラフトポリマー1.5～25重量%、ビニル(コ)ポリマー0～20重量%、および請求項4記載のタルク1～20重量%を含有し、そして成分の合計が100である、ポリカーボネート組成物。

【請求項15】 各成分を混合し、高温でコンパウンドする、請求項1記載のポリカーボネート組成物の調製方法。

【請求項16】 各種の成形物品および成形品の製造における、請求項1～15いずれかに記載のポリカーボネート組成物の使用。

【請求項17】 請求項1～16いずれかに記載のポリカーボネート組成物から得られる、成形物品および成形品。

【請求項18】 請求項17記載の外部および内部車両車体部。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、高強靱性、低温でのガラス転移および熱膨張係数が低く良好な加工性を特徴とする、特別のタルクを入れたポリカーボネート組成物に関する。

## 【0002】

充填されたおよび/または補強されたP C/A B S成形用組成物は知られている。

## 【0003】

例えば、欧州特許出願公開第0 391 413号は、特定の幾何学的性質を有する無機充填剤を含むP C/A B S成形用組成物を記載し、この成形用組成物は線膨張率の低さ、衝撃荷重下における高強靱性、および耐熱性の高さによって指定されている。タルクおよび非か焼クレー材料が、この発明の充填剤として記載されている。

## 【0004】

欧州特許出願公開第0 452 788号は、特につや消し材料表面によって特徴づけられる、タルクを含むP C/A B S成形用組成物を記載する。

## 【0005】

国際公開番号W098/51737号は、無機物を充填したP C/A E S配合物であって、P C 65～85重量%、ゴム変性熱可塑性物10～50重量%、無機充填剤1～15重量%のものを成形用組成物として使用すること、併せて外部車両車体部の分野の用途を記載する。利点は、従来品と比較して、寸法安定性、熱性能、ノッチ付衝撃抵抗性および流量特性が改善されていると記載されている。

## 【0006】

本発明の目的は、ノッチ付衝撃抵抗性の改善、および低温でのガラス転移である。低温のガラス転移は、特に外部車両車体部で重要である。0℃を下回る温度での、使用材料の脆性破片化は、アクシデントが起きた場合、重大な事故となり得るからである。

## 【0007】

今回、下記の特定のタルクを含む衝撃変性ポリカーボネート組成物が所望の性



質を有することを見出した。特に、本発明による組成物の性質は、低温下であっても、材料の破片の飛散の保護で必要とされる、用途に優れた表面品質を有する、外部車両車体部の製造の使用に効果的である。

#### 【0008】

従って、本発明は、衝撃変性剤、および特定の高純度タルク 組成物総量に対して0.05～40重量部、好ましくは0.5～30重量部、特に好ましくは1～20重量部を含有し、該タルクがタルクに対して $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量1重量%以下、好ましくは0.9重量%以下、特に好ましくは0.7重量%以下、とりわけ0.5重量%以下を有するものである、ポリカーボネート組成物を提供する。

#### 【0009】

好ましいポリカーボネート組成物は下記を含むものである：

- A) 少なくとも1種の芳香族ポリカーボネート30～98重量部、好ましくは40～95重量部、特に好ましくは45～90重量部、
- B) 少なくとも1種のグラフトポリマー0.5～50重量部、好ましくは1～40重量部、特に好ましくは1.5～30重量部、最も好ましくは5～25重量部、
- C) 上の定義によるタルク0.05～40重量部、特に0.5～30重量部、特に好ましくは1～20重量部、最も好ましくは2～15重量部。

全成分(A～Cおよび、必要に応じて別の成分要素)の重量部の合計は100である。

#### 【0010】

##### 成分A

本発明の成分Aに適した芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートは、文献から公知であるかまたは文献から既知の方法で調製できる(芳香族ポリカーボネートの調製については、例えばシュネル著、「ケミストリー・アンド・フィジックス・オブ・ポリカーボネーツ」インターサイエンス・パブリッシャーズ、1964年、およびドイツ特許出願公開(AS)第1 495 626号、同(OS)第2 232 877号、同(OS)第2 703 376号、同(OS)第2 714 544号、同(OS)第3 000 610号および同(OS)第3 832 396号を参照；芳香族ポリエステルカーボネートの調製については、例えばドイツ特許出願公開(OS)第3 077 934号を参照)。

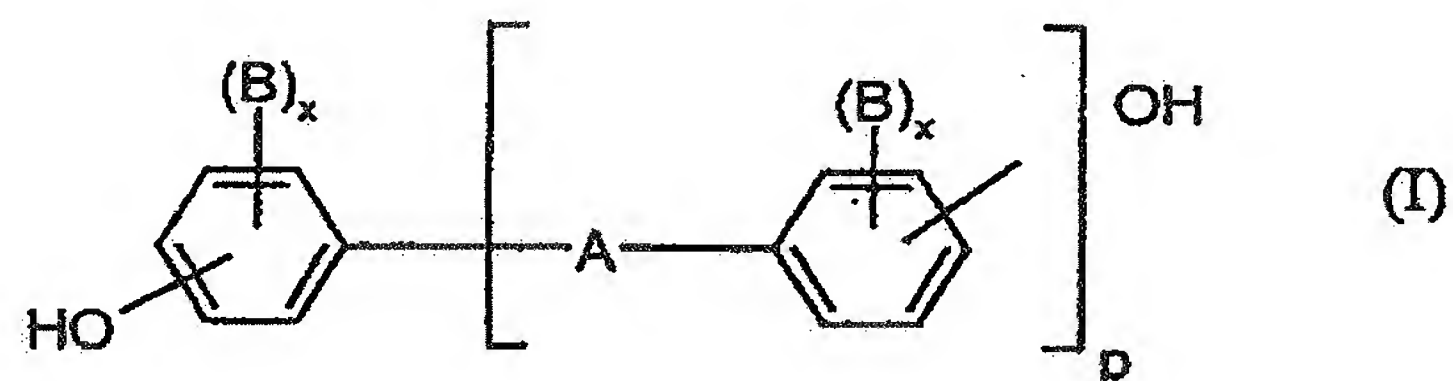
## 【0011】

芳香族ポリカーボネートは、例えばジフェノールとカルボン酸ハライド(好ましくはホスゲン)および/または芳香族ジカルボン酸ジハライド(好ましくはベンゼンジカルボン酸ジハライド)との反応により、場合によって連鎖停止剤(例えばモノフェノール)および必要に応じて3官能以上の枝分かれ剤(例えば、トリフェノールまたはテトラフェノール)を用いた相境界法で調製される。

## 【0012】

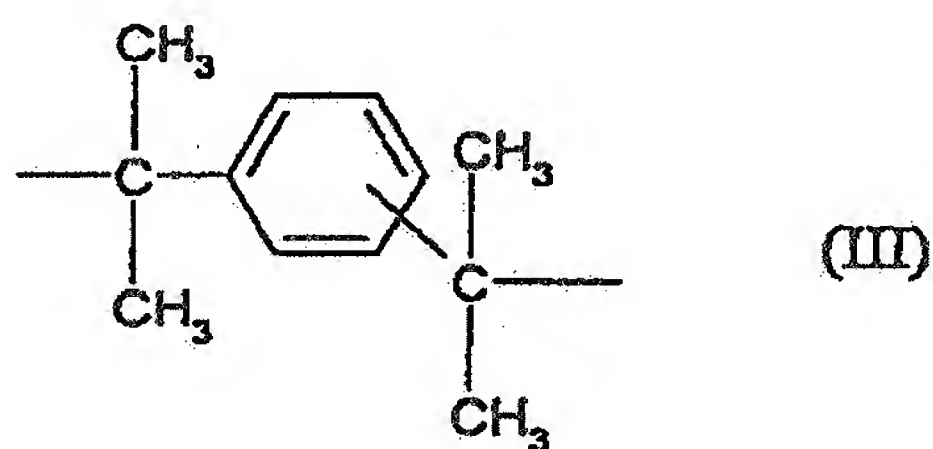
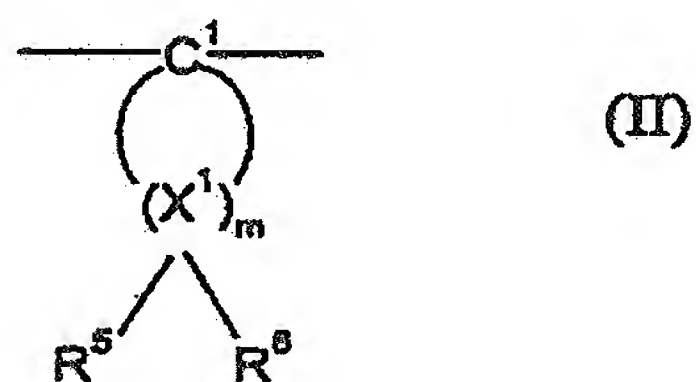
芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートの調製のためのジフェノールは、好ましくは下記の式(I)：

## 【化1】



式中、Aは、単結合、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ アルキレン、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ アルキリデン、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ シクロアルキリデン、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ アリーレン(これらには、任意にヘテロ原子を含有する他の芳香環が縮合できる)、または式(II)もしくは式(III)

## 【化2】



の基であり、

Bは、互いに独立して、 $C_1-C_{12}$ アルキル(好ましくはメチル)、ハロゲン(好ましくは塩素および/または臭素)であり、

xは、それぞれ互いに独立して0、1または2であり、

pは、1または0であり、そして

$R^5$ および $R^6$ は、各 $X^1$ に対して独立して選択でき、かつ互いに独立して水素または $C_1-C_6$ アルキル、好ましくは水素、メチルおよび/またはエチルを表わし

$X^1$ は、炭素を表わし、そして

mは、少なくとも1個の原子 $X^1$ において、 $R^5$ および $R^6$ が共にアルキルである場合には、4~7、好ましくは4または5を表わす、である。

#### 【0013】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェノール、ビス-(ヒドロキシフェニル)- $C_1-C_5$ -アルカン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)- $C_5-C_6$ -シクロアルカン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)エーテル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルホキシド類、ビス-(ヒドロキシフェニル)ケトン類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルホン類および $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス-(ヒドロキシフェニル)-ジイソプロピルベンゼン類、および環上で臭素化されたおよび/また環上で塩素化されたそれらの誘導体である。

#### 【0014】

特に好ましいジフェノールは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、2,4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、およびそれらの二-および四-臭素化または塩素化誘導体[例えば、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンまたは2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンなどである。

#### 【0015】

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が特に好ましい。

## 【0016】

ジフェノールは、個別にまたは所望の混合物として使用できる。

## 【0017】

ジフェノールは、文献から公知であるか、または文献より既知の方法で得ることができる。

## 【0018】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの調製に好適な連鎖停止剤の例は、フェノール、p-クロロフェノール、p-tert.-ブチルフェノールまたは2,4,6-トリブロモフェノール、さらにドイツ特許出願公開（OS）第2842005号に記載の4-(1,3-テトラメチルブチル)-フェノールのような長鎖アルキルフェノール、またはアルキル置換基中に合計8～20個の炭素原子を有するモノアルキルフェノールもしくはジアルキルフェノール（例えば、3,5-ジ-tert.-ブチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-tert.-オクチルフェノール、p-ドデシルフェノールおよび2-(3,5-ジメチルヘブチル)-フェノールおよび4-(3,5-ジメチルヘブチル)-フェノール）である。使用される連鎖停止剤の量は、一般に、それぞれの事例で使用されるジフェノールの合計モルに対し0.5モル%～10モル%の間である。

## 【0019】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、重量平均分子量（ $M_w$ 、例えば超遠心分離または光散乱測定法によって測定されるもの）10,000～200,000、好ましくは15,000～80,000を有している。

## 【0020】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、既知の方法で、特に好ましくは3官能以上の化合物（例えば、フェノール基3個以上を有するもの）を、使用されるジフェノールの合計に対して0.05～2.0モル%組み込むことによって枝分かれできる。

## 【0021】

ホモポリカーボネートとコポリカーボネートはいずれも適している。本発明によれば、成分Aに関するコポリカーボネートを調製するために、ヒドロキシアリーロキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサン（用いられるジフェノールの



合計量に対して) 1~25重量%、好ましくは2.5~25重量%使用することも可能である。これは、既知であるか(例えば、米国特許第3419634号公報 参照) または文献より公知の方法で調製できる。ポリジオルガノシロキサンを含有するコポリカーボネートの調製は、例えば、ドイツ特許出願公開(O S) 第3334782号公報に記載されている。

#### 【0022】

ビスフェノールAホモポリカーボネートに加えて、好ましいポリカーボネートは、好ましいかまたは特に好ましいと記載されている他のジフェノール、特に2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンを、ジフェノールの合計モルに対し15モル%まで有するビスフェノールAのポリカーボネートである。

#### 【0023】

芳香族ポリエステルカーボネートの調製のための芳香族ジカルボン酸ジハライドは、好ましくはイソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸およびナフタレン-2,6-ジカルボン酸の二酸ジクロライドである。

#### 【0024】

イソフタル酸とテレフタル酸の二酸ジクロライドの比1:20~20:1の混合物が特に好ましい。

#### 【0025】

カルボン酸ハライド、好ましくはホスゲンも、ポリエステルカーボネートの調製において二官能の酸誘導体として使用される。

#### 【0026】

芳香族ポリエステルカーボネートの調製に使用できる連鎖停止剤は、前述のモノフェノールに加えて、そのクロロ炭酸塩、および芳香族モノカルボン酸の酸クロライドであり、それらはC<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-アルキル基で、またはハロゲン原子、並びに脂肪族C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-モノカルボン酸クロライドで任意に置換され得る。

#### 【0027】

連鎖停止剤の量は、フェノール系連鎖停止剤の場合はジフェノールのモルに対して、またモノカルボン酸クロライド系連鎖停止剤の場合はジカルボン酸ジクロライドのモルに対して、いずれの場合も0.1~10モル%である。

## 【0028】

芳香族ポリエステルカーボネートも組み込まれた芳香族ヒドロキシカルボン酸を含有し得る。

## 【0029】

芳香族ポリエステルカーボネートは、既知の方法で直鎖および分岐され得る（これに関しては、ドイツ特許出願公開（OS）第2940024号公報および同（OS）第3007934号公報 参照）。

## 【0030】

使用され得る枝分かれ剤は、例えばトリメシン酸トリクロライド、シアヌール酸トリクロライド、3,3',4,4'-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸テトラクロライド、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸テトラクロライドまたはピロメリット酸テトラクロライドのような3官能以上のカルボン酸クロライド（使用されるジカルボン酸ジクロライドに対して）0.01～1.0モル%、またはフロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプト-2-エン、4,4-ジメチル-2,4,6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1,3,5-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1,1,1-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-フェニルメタン、2,2-ビス[4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル-イソプロピル)-フェノール、テトラ-(4-ヒドロキシフェニル)-メタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-プロパン、テトラ-(4-[4-ヒドロキシフェニルイソプロピル]-フェノキシ)-メタンおよび1,4-ビス[4,4'-ジヒドロキシトリフェニル]-メチル]-ベンゼンのような3官能以上のフェノール（使用されるジフェノールに対して）0.01～1.0モル%である。フェノール系枝分かれ剤は、反応容器にジフェノールと共に最初に導入でき、酸クロライド系枝分かれ剤は、酸ジクロライドと一緒に導入できる。

## 【0031】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネート中のカーボネート構造単位の含量は、所望の通りに変えることができる。カーボネート基の含量は、エステル基とカ

一ボネート基の合計に対して、好ましくは100モル%まで、特に80モル%まで、特に好ましくは50モル%までである。芳香族ポリエステルカーボネートのエステルおよびカーボネート含量はいずれも、重縮合物中に塊の形態かまたはランダムに分布され得る。

#### 【0032】

芳香族ポリエステルカーボネートの相対溶液粘度 ( $\eta_{rel}$ ) は、1.18~1.4の範囲、好ましくは1.20~1.32である (塩化メチレン溶液100 mL中のポリエステル-カーボネート0.5 gの溶液について25℃で測定した値)。

#### 【0033】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートおよびポリエステルカーボネートは、単独でまたは互いの所望の混合物で使用できる。

#### 【0034】

### 成分B

成分Bは、

B. 1 少なくとも1種のビニルモノマー5~95重量%、好ましくは30~90重量%の、

B. 2 ガラス転移温度10℃未満、好ましくは0℃未満、特に好ましくは-20℃未満の1種またはそれ以上のグラフトベース95~5重量%、好ましくは70~10重量%への、

1種またはそれ以上のグラフトポリマーを含む。

#### 【0035】

グラフトベース B. 2 は、一般に、平均粒子径 ( $d_{50}$  値) 0.05~10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~5  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.2~1  $\mu\text{m}$ を有する。

#### 【0036】

モノマーB. 1は好ましくは、

B. 1. 1 ビニル芳香族化合物および/または環置換ビニル芳香族化合物 (例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンなど) および/またはメタクリル酸 ( $C_1$ - $C_8$ )-アルキルエステル (例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなど) 50~99重量部と、

B. 1. 2 シアン化ビニル(不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなど)および/または(メタ)アクリル酸( $C_1-C_8$ )アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*tert.*-ブチルアクリレートなど)および/または不飽和カルボン酸の誘導体(酸無水物およびイミド)(例えば無水マレイン酸および*N*-フェニルマレイミド)1~50重量部との混合物である。

【0037】

好ましいモノマーB. 1. 1は、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびメチルメタクリレートのモノマーの少なくとも1種から選択される；好ましいモノマーB. 1. 2は、アクリロニトリル、無水マレイン酸およびメチルメタクリレートのモノマーの少なくとも1種から選択される。

特に好ましいモノマーは、B. 1. 1 スチレンおよびB. 1. 2 アクリロニトリルである。

【0038】

グラフトポリマーBにおいて適したグラフトベースB. 2は、例えば、ジエンゴム、EP(D)Mゴム、すなわちエチレン/プロピレンベースのもの、および必要に応じてジエン、アクリレート、ポリウレタン、シリコーン、クロロプレンおよびエチレン/ビニルアセテートゴムである。EP(D)Mゴムベースの系が耐候性成形用組成物として特に適している。

【0039】

好ましいグラフトベースB. 2は、ジエンゴム(例えばブタジエン、イソプレンベースなど)もしくはジエンゴムの混合物もしくはジエンゴムのコポリマーまたは他のコポリマー可能なモノマー(例えばB. 1. 1 およびB. 1. 2 によるもの)との混合物であるが、但し成分B. 2 のガラス転移温度が10℃未満、好ましくは0℃未満、特に好ましくは-10℃未満以下であることを条件とする。

【0040】

純粋なポリブタジエンゴムが特に好ましい。同様に、EP(D)Mゴムも特に好ましい。

【0041】



特に好ましいポリマーBは、例えば、ABSポリマー(エマルジョン、塊状および懸濁ABS)などが、例えばドイツ特許出願第2 035 390号(=米国特許第3 644 574号)またはドイツ特許出願第2 248 242号(=英国特許第1 409 275号)またはUllmann、Enzyklopadie der Technischen Chemie、第19巻(1980)、280頁などに記載されている。グラフトベースB. 2のゲル含有量は少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%である(トルエン中で測定)。

【0042】

グラフトコポリマーBは、ラジカル重合、例えばエマルジョン、懸濁、溶液または塊状重合、好ましくはエマルジョンまたは塊状重合によって、特に好ましくは塊状重合によって調製される。

【0043】

特に適したグラフトゴムは、米国特許第4 937 285号による有機ヒドロペルオキシドおよびアスコルビン酸のイニシエーターシステムを用いる、レドックス始動によって調製されるABSポリマーである。

【0044】

既知のことであるが、グラフト反応中でグラフトモノマーはグラフトベース上に完全にグラフトしている必要はなく、本発明によるグラフトポリマーBは、グラフトベースに存在するグラフトモノマーの(共)重合から得られる、および後処理で形成する製造物とも理解される。

【0045】

ポリマーB用のB. 2に適したアクリレートゴムは、好ましくはアクリル酸アルキルエステルのポリマーであって、要すれば他の重合可能なエチレン性不飽和モノマーを、B. 2を基準として40重量%まで含む。好ましい重合可能なアクリル酸エステルには、 $C_1$ - $C_8$ アルキルエステル(例えばメチル、エチル、ブチル、 $n$ -オクチル、および2-エチルヘキシルエステル)；ハロゲンアルキルエステル(好ましくはクロロエチルアクリレートなどハロゲン $C_1$ - $C_8$ アルキルエステル)、およびこれらのモノマーの混合物が含まれる。

【0046】

1種以上の重合可能な二重結合を有するモノマーを、架橋を目的として共重合

することができる。架橋モノマーの好ましい例は、炭素数3~8を有する不飽和モノカルボン酸と炭素数3~12を有する不飽和一価アルコールまたはOH基2~4および炭素数2~20を有する飽和ポリオールのエステル(例えばエチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレートなど)；ポリ不飽和複素環式化合物(例えばトリビニルシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートなど)；多官能ビニル化合物(ジ-およびトリビニルベンゼン類など)；トリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートもよい。

【0047】

好ましい架橋モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールメタクリレート、ジアリルフタレートおよび少なくとも3種のエチレン性不飽和基を有する複素環式化合物である。

【0048】

特に好ましい架橋モノマーは、環状モノマーのトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリルベンゼン類である。架橋モノマーの量は、好ましくはグラフトベースB.2を基準として0.02~5重量%、特に0.05~2重量%である。

【0049】

少なくとも3種のエチレン性不飽和基を有する環状架橋モノマーを使用する場合、グラフトベースB.2の1重量%未満の量に制限するのが都合よい。

【0050】

アクリレートとは別に所望によりグラフトベースB.2の調製に使用される、好ましい“他の”重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、例えばアクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリルアミド、ビニルC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルエーテル、メチルメタクリレート、ブタジエンである。グラフトベースB.2として好ましいポリアクリレートゴムは、少なくとも60重量%のゲル含有量を有するエマルジョンポリマーである。

【0051】

他の適したB.2グラフトベースは、ドイツ特許出願公開(OS)第3 704 657号、同(OS)第 3 704 655号、同(OS)第 3 631 540号および同(OS)第3 631539号に記載

の、グラフト活性点を有するシリコンゴムである。

【0052】

グラフトベースB. 2のゲル含有量を、適切な溶媒中、25℃で測定する(M. Hofmann, H. Kromer, R. Kuhn, Polymeranalytik I and II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

【0053】

平均粒子径 $d_{50}$ は、それぞれ存在する粒子の50重量%前後の直径である。超遠心分離測定によって測定できる(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. and Z. Polymere 250 (1972), 782-796)。

【0054】

成分C

タルクは、天然型または合成調製されたタルクとして理解される。

【0055】

純粋なタルクは、化学組成  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を有し、従ってMgO含有量31.9重量%、 $\text{SiO}_2$ 含有量63.4重量%および、化学的に結合した水の含有量4.8重量%を有する。層状構造を有するケイ酸塩である。

【0056】

天然型タルク材料は、上記の一般的な理想的組成を有しない。マグネシウムの他の元素による部分的置換によって、ケイ素の例えばアルミニウムによる部分的置換によって、および/または他の無機物(例えばドロマイト、マグネサイトおよび緑泥石)との合生によって、不純となるからである。

【0057】

発明の範囲内のタルクの特定の型は、非常に純度が高いことで区別され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量1重量%以下、好ましくは0.9重量%以下、特に好ましくは0.7重量%以下、とりわけ0.5重量%以下を特徴とする。本発明での好ましいタルクグレードは、高純度( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量)に加えて、MgO含有量28~35重量%、好ましくは30~33重量%、特に好ましくは30.5~32重量%、および $\text{SiO}_2$ 含有量55~65重量%、好ましくは58~64重量%、特に好ましくは60~62.5重量%で区別される。

【0058】

この定義に対応する市販のタルクの型は、例えば、Naintsch A3、A7、A10、A30およびNaintsch Prever M30(Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Austria)より)、およびFinntalcグレードM05SL、M03、M05およびM20SL(Omya GmbH 販売(Cologne))である。

#### 【0059】

平均最大粒子径 $d_{50}$ 20 $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 未満、特に好ましくは5 $\mu\text{m}$ 未満、とりわけ好ましくは2.5 $\mu\text{m}$ 未満を有する、微細な粉状型の形態の、本発明のタルクの使用が、特に利点がある。

#### 【0060】

発明の範囲内でないタルクの型は、例えば、Naintsch SE-標準、Naintsch SE-スーパー、Naintsch SE-ミクロおよびNaintsch ST 10、15、20、30および60(全てNaintsch Mineralwerke GmbHから販売)、およびOmya販売のWestminタルク、PfizerのMP50-26、MP-99-10、MP99-54およびM25-38が含まれる。

#### 【0061】

##### 他の添加剤D

本発明の組成物は、別のポリマーを含んでもよい。

ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル(不飽和ニトリル)、(メタ)アクリル酸( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ )-アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体(酸無水物およびイミド)からなる群の少なくとも1種のモノマーの、適した好ましいビニル(コ)ポリマー(D.2)がある。

適した特に好ましいものとして、

D.2.1 ビニル芳香族化合物および/または核置換されたビニル芳香族化合物(例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレンなど)、および/またはメタクリル酸( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ )-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレートなど)50~99重量部、好ましくは60~90重量部、および

D.2.2 シアン化ビニル(不飽和ニトリル)(アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなど)、および/または(メタ)アクリル酸( $\text{C}_1\text{--}\text{C}_8$ )-アルキルエステル(例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、tert.-ブチルアクリレ



ートなど)、および/または不飽和カルボン酸(マレイン酸など)、および/または不飽和カルボン酸の誘導体(酸無水物およびイミドなど)(例えば無水マレイン酸およびN-フェニルマレイミド)1~50重量部、好ましくは10~40重量部、との(コ)ポリマーがある。

【0062】

(コ)ポリマーD.2は樹脂様であり、熱可塑性であってゴムを含まない。

【0063】

特定の好適物は、D.2.1スチレンおよびD.2.2アクリロニトリルのコポリマーから得られる。

【0064】

D.2の(コ)ポリマーは既知であり、ラジカル重合、特にエマルジョン、懸濁、溶液または塊状重合で調製することができる。成分D.1の(コ)ポリマーは、好ましくは、分子量 $M_w$ (重量平均、例えば光散乱測定法または沈殿法によって測定)15,000~200,000を有する。

【0065】

欧州特許出願公開第841 187号などに記載のポリアルキレンテレフタレート(D.3)も適している。

【0066】

好適物は、テレフタル酸および/またはそれらの反応性誘導体(例えばそれらのジアルキルエステル)およびエチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオールから調製されるポリアルキレンテレフタレート、およびそれらのポリアルキレンテレフタレートの混合物から得られる。

【0067】

本発明による組成は、好ましくは、ビニル(コ)ポリマー、ポリアルキレンテレフタレートまたはそれらの混合物を、組成物総量に対して35重量%まで、特に好ましくは30重量%まで含む。とりわけ好ましくは、本発明の組成物は、ビニル(コ)ポリマー、ポリアルキレンテレフタレートまたはそれらの混合物を、組成物全体に対して5~30重量%含む。

【0068】

本発明による成形用組成物は、少なくとも1種の他の通常使用される添加剤(例えば、たれ防止剤、滑剤および離型剤、核生成剤、帯電防止剤、安定剤、着色剤、難燃剤および顔料、同様に充填剤および補強剤(タルクを除く))を含んでもよい。

#### 【0069】

上記成分および必要に応じて添加剤を含む、本発明による成形用組成物は、各成分要素を、インターナルミキサー、押出機および2軸スクリュウなどの通常使用される装置などで、200℃～300℃の温度で、既知方法で熔融コンパウンド化または熔融押出で混合することにより調製される。

#### 【0070】

各成分要素は、既知の方法で、連続してでも同時でも、そして約20℃(室温)でも高温でも混合することができる。

#### 【0071】

優れた衝撃抵抗性および他の良好な性質(例えば、ESC作用(応力亀裂抵抗性)、剛性、耐熱性、流動性およびそりのないことなど)により、本発明の熱可塑性成形用組成物は、任意の種類の成形物品の製造、とりわけ低温でのガラス転移点について高められた要求を有するものに適する。

#### 【0072】

本発明の成形用組成物は、成形品、特に薄肉のものの製造に使用できる。成形物品は、例えば射出成形または押出成形によって製造できる。製造できる成形物品の例は：任意の種類のケーシング部品、例えばジュースー、コーヒーマーカー、ミキサーなどの家庭用電気器具；モニター、(移動式)コンピューター、プリンターおよびコピーなどの事務用機器である。可能な他の用途分野は、建設部門用の電気設備のカバーおよびコンジット、同様に自動推進乗物用(例えば外部または内部車両車体部)である。成形用組成物を、例えばスイッチ、ソケットおよび回路基板など、電気工学分野で使用することもできる。

#### 【0073】

本発明は、組成物の調製方法、成形物品の製造における組成物の使用、および成形物品自体に関する。

## 【0074】

実施例成分A

相対溶液粘度1.28(ジクロロメタン中、25℃、濃度0.5g/100mlで測定)を有する、ビスフェノールAベースのポリカーボネート。

## 【0075】

成分B-1

エマルジョン重合によって調製される、スチレンとアクリロニトリルとの比72:28のコポリマー45重量部の、粒状架橋ポリブタジエンゴム55重量部へのグラフトポリマー(平均粒子径 $d_{50}=0.3\sim0.4\mu\text{m}$ )

成分B-2

Dow ChemのDow Magnum 3904(塊状ABS)

## 【0076】

成分C

C1: Westminタルク、Mondo Minerals Oy (Helsinki, Finland)のタルク(Omya GmbH (Cologne)販売)、MgO含有量31重量%、SiO<sub>2</sub>含有量61重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量1.0重量%、 $d_{50}=2.5\mu\text{m}$ (比較)を有する。

C2: FinntalcM05SL、Mondo Minerals Oy (Helsinki, Finland)のタルク(Omya GmbH (Cologne)販売)、MgO含有量31重量%、SiO<sub>2</sub>含有量61重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0.3重量%、 $d_{50}=2\mu\text{m}$ を有する。

C3: FinntalcM20SL、Mondo Minerals Oyのタルク、MgO含有量31重量%、SiO<sub>2</sub>含有量61重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0.3重量%、 $d_{50}=6\mu\text{m}$ を有する。

C4: FinntalcM30SL、Mondo Minerals Oyのタルク、MgO含有量31重量%、SiO<sub>2</sub>含有量61重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0.3重量%、 $d_{50}=8.5\mu\text{m}$ を有する。

C5: Naintsch A3、Naintsch Mineralwerke GmbHのタルク、MgO含有量31.5重量%、SiO<sub>2</sub>含有量62.0重量%およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量0.4重量%、 $d_{50}=1.2\mu\text{m}$ を有する。

表示の化学組成に関するデータは、製造データに基づいている。分析は、文献

既知の方法(例えばX線蛍光分光測定または原子吸着分光法または熱量測定)で行なった。

### 【0077】

#### 成分D-1

スチレン/アクリロニトリル比72:28、固有粘度0.55dl/g(ジメチルホルムアミド中、20℃で測定)を有するスチレン/アクリロニトリルコポリマー。

#### 成分D-2

ホスファイト安定剤

#### 成分D-3

離型剤として、テトラステアリン酸ペンタエリスリトール

### 【0078】

#### 本発明の成形用組成物の調製および試験

成分A～Dを、3リットルインターナルミキサーで混合した。アーブルグ(Arburg)270E型射出成形機で、240℃で成形物品を製造した。

ノッチ付衝撃抵抗性を、室温で、測定値80×10×4mmの試験片を用いて、ISO 180 1A方法で測定した。

ビガー(Vicat)B軟化点を、DIN 53 640に従って測定した。

引張弾性モジュラスを、DIN 53 457/ISO 527に従って測定した。

### 【0079】

#### 表1：成形用組成物の構成

【表1】

実施例	A	B1	B2	D1	C1	C5	C2	C3	C4	D3	D2
1	55.1	14.7		22		7.4				0.7	0.1
2 比較	55.1	14.7		22	7.4					0.7	0.1
3	55.1	14.7		22			7.4			0.7	0.1
4	55.1	14.7		22				7.4		0.7	0.1
5	55.1	14.7		22					7.4	0.7	0.1
6	55.1	2.7	34			7.4				0.7	0.1



## 【0080】

表2：結果

【表2】

実施例	$a_k$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	ガラス転位点 [°C]	引張弾性モジュラス [N/mm]	ビガー B120 [°C]
1	34	-5	3040	127
2 比較	13b <sup>1)</sup>	>RT	2920	126
3	26b	>RT	2800	nd <sup>2)</sup>
4	21b	>RT	2826	nd
5	16b	>RT	2883	nd
6	55	-25	2960	126

<sup>1)</sup> b = 脆い<sup>2)</sup> nd = 測定せず

## 【0081】

引張弾性モジュラスとビガー温度の比較で、本発明の実施例は、比較例のものよりも、明確に良好な衝撃抵抗性を示すことが、表2から明らかである。

## 【0082】

平均粒子直径を、ノッチ付衝撃抵抗性(図1)に対してプロットした場合、予想通り、粒子径の減少によるノッチ付衝撃抵抗性の増加がみられた。しかしながら、驚くべきことに、 $Al_2O_3$ 含量(平方)が高い場合、小さな粒子径を用いても、ノッチ付衝撃抵抗性の明白な低下が起こった。塊状ABS(実施例6)を使用すると、他は同じ充填剤組成物を有するエマルジョンABS(実施例1)のものと比べて、ノッチ付衝撃抵抗性62%増加、ガラス転移点20°C減少とかなり明白な結果が得られた。

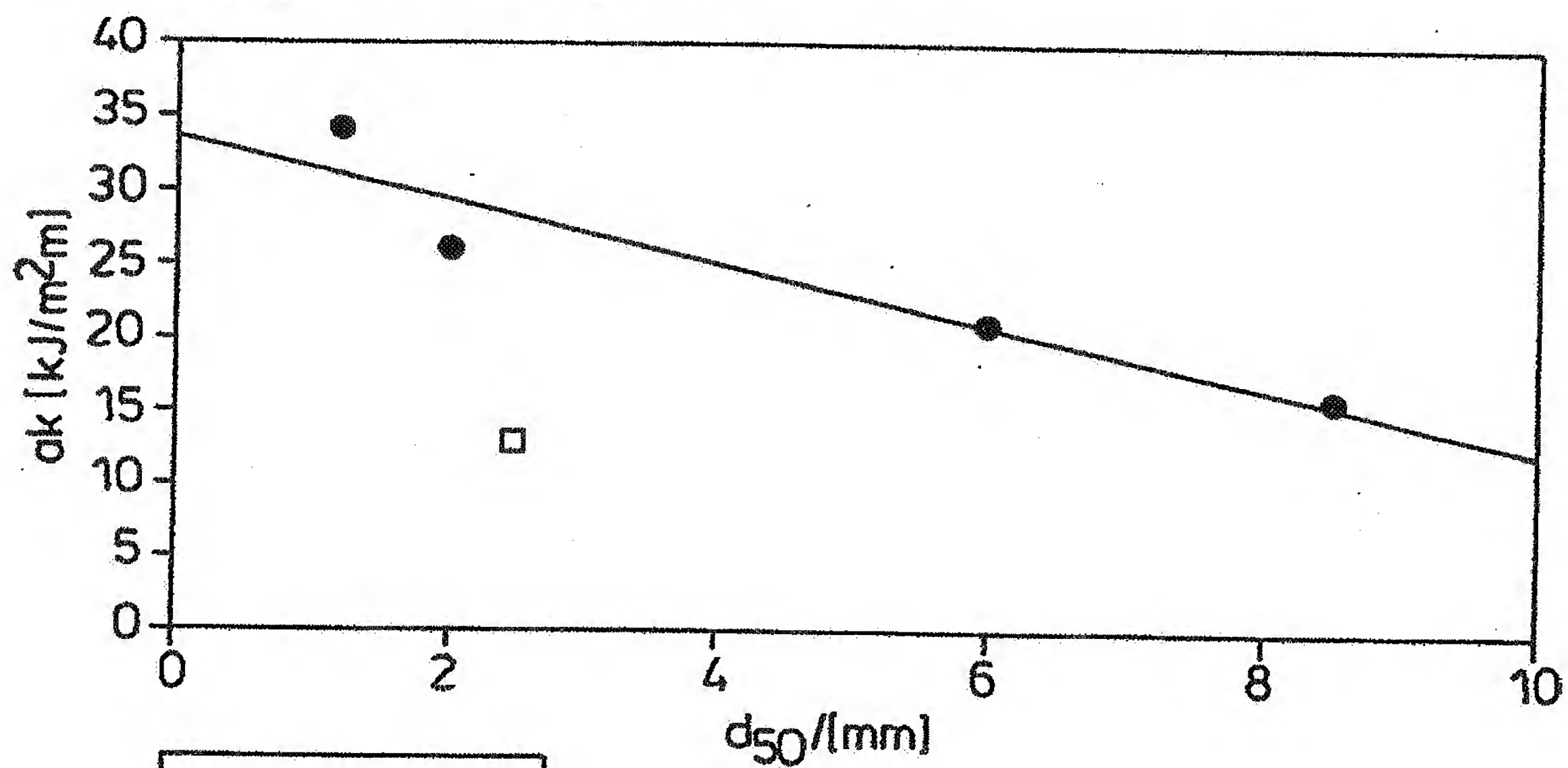
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 平均粒子直径－ノッチ付衝撃抵抗性のプロット。

【図1】

**Fig. 1**

室温でのノッチ付衝撃抵抗性



● A1203 &lt; 1%

□ A1203 = 1%

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.  
PCT/EP 00/12563

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L69/00 C08K3/34 //(C08L69/00, 55:02, 25:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 391 413 A (DOW CHEMICAL CO) 10 October 1990 (1990-10-10) cited in the application abstract; example 3; table 3 page 3, line 46 - page 4, line 4	1-3, 7-17
A	EP 0 452 788 A (GE PLASTICS ABS EUROP BV) 23 October 1991 (1991-10-23) cited in the application abstract; examples 2-7; tables 1, 3	1-3, 7-17
A	DE 197 53 541 A (BASF AG) 10 June 1999 (1999-06-10)  claims 1-11; examples 1, 2 page 10, line 20 - line 29	1-3, 7, 8, 10-13, 15-18
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 2001

Date of mailing of the international search report

28/05/2001

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krische, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.  
PCT/EP 00/12563

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199731 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-337186 XP002167170 &amp; JP 09 137054 A (SUMITOMO DOW KK), 27 May 1997 (1997-05-27) abstract</p>	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12563

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0391413 A	10-10-1990	US 5091461 A	25-02-1992
		AU 630180 B	22-10-1992
		AU 5298690 A	11-10-1990
		CA 2014012 A	07-10-1990
		DE 69029338 D	23-01-1997
		DE 69029338 T	05-06-1997
		JP 2294358 A	05-12-1990
		JP 7033473 B	12-04-1995
		KR 145067 B	15-07-1998
		MX 165089 B	21-10-1992
EP 0452788 A	23-10-1991	FR 2661184 A	25-10-1991
		CA 2037743 A	20-10-1991
		DE 69114892 D	11-01-1996
		DE 69114892 T	01-08-1996
		ES 2081382 T	01-03-1996
		JP 2666003 B	22-10-1997
		JP 4227650 A	17-08-1992
		KR 169731 B	20-03-1999
		MX 174337 B	09-05-1994
		US 5162419 A	10-11-1992
DE 19753541 A	10-06-1999	AU 1435799 A	16-06-1999
		WO 9928386 A	10-06-1999
		EP 1037945 A	27-09-2000
JP 9137054 A	27-05-1997	NONE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 57/00 67/02		C 0 8 L 57/00 67/02	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72)発明者	トーマス・エッケル ドイツ連邦共和国デー41540ドルマゲン、 プファウエンシュトラッセ51番		
(72)発明者	ディーター・ヴィットマン ドイツ連邦共和国デー51375レーフエル クーゼン、エルンストールートヴィッヒー キルヒナーシュトラッセ41番		
(72)発明者	ベルント・ケラー ドイツ連邦共和国デー47608ゲルデルン、 イム・ヴィンケル34番		
Fターム(参考)	4F070 AA06 AA16 AA32 AA47 AA50 AA60 AB08 AC22 AC74 AC88 AE01 AE30 FA03 FB06 4F071 AA12 AA15 AA33 AA45 AA50 AA67 AA77 AB26 AD02 AF20 AF46 AF62 AH07 BC07 4J002 BC04Y BG10Y BN03X BN05X BN12X BN15X BN17X CF06Y CF07Y CG01W DJ046 GN00		